

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ПЕНТАБОРАТА ЦЕЗИЯ, $\text{CsB}_5\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , С ТОПОЛОГИЕЙ МИНЕРАЛА ЛАРДЕРЕЛЛИТА

Сапегина А.В.<sup>1,2</sup>, Шванская Л.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. Ломоносова, г. Москва, ann-sapagina@yandex.ru

<sup>2</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка

На сегодняшний день известно несколько природных пентаборатов щелочных металлов/аммониевой группы  $\text{NH}_4^+$ , кристаллические структуры которых построены на основе пентаблоков, состоящих из одного борного треугольника и четырех связанных с ним вершинами тетраэдров (схематично  $5 \cdot [4\Delta + 1\text{T}]$ ). Это лардереллит  $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [Merlino, 1969], сантит  $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [Merlino, 1970], (Rb) и (Cs) - раманиты  $A[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [Thomas, 2008], сборгит  $\text{NaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [Merlino, 1972] и аммонийборит  $(\text{NH}_4)_3\text{B}_{15}\text{O}_{20}(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [Merlino, 1971]. Три последних минерала относятся к сороборатам, так как в их кристаллических структурах указанные пентаблоки являются изолированными и объединяются посредством водородных связей и за счет ионов щелочных металлов. В кристаллических структурах лардереллита, сантита и раманитов борные пентаблоки формируют цепочечные анионные радикалы. Одномерные фрагменты, топологически

идентичные наблюдаемым в структуре лардереллита, обнаружены и в структурах синтетических фаз с общей формулой  $\text{AB}_5\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , где  $A = \text{Rb}^-$  [Belokoneva, 2003],  $\text{NH}_4^+$  [Li, 2003]. Химические формулы, полученных в гидротермальных условиях и методом раствор-расплавного синтеза, рубидиевого и аммониевого аналогов, соответственно, отличаются от природного лардереллита меньшим содержанием молекул воды. Следует отметить, что среди структурно изученных синтетических пентаборатов цезия описаны соединения только с изолированными и каркасными борными анионными радикалами. Интерес к данной группе соединений вызван возможностью их технологического применения в качестве преобразователей лазерных частот. Так, нелинейно-оптические свойства выявлены у полярных представителей семейства  $\text{Me}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{Me} = \text{K}$  [Dmitriev, 1997], Cs,  $\text{NH}_4$  [Becker, 2000].

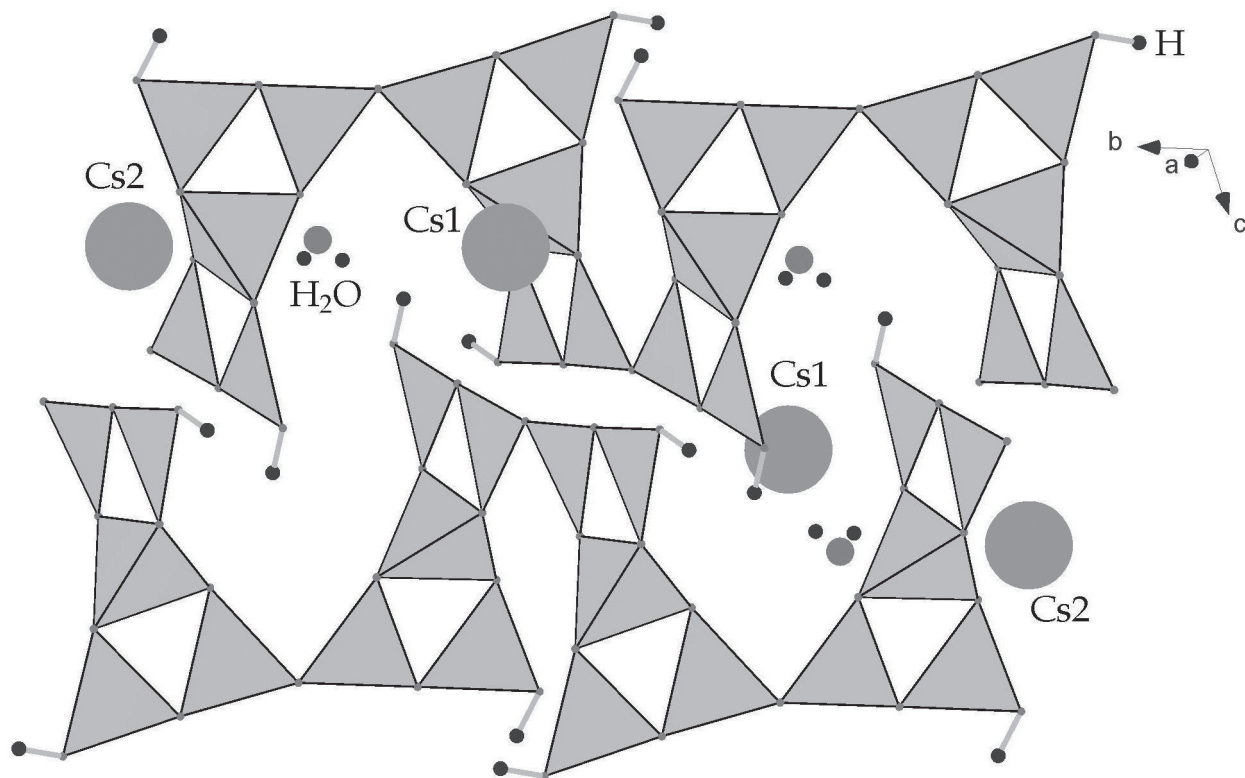


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры  $\text{CsB}_5\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ : зигзагообразные ленты из блоков  $[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]^-$ , топологически идентичные структурным фрагментам минерала лардереллита, и расположенные между ними ионы  $\text{Cs}^+$  и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$

Таблица 1. Кристаллографические характеристики изоструктурных соединений группы  $A[B_5O_7(OH)_2] \cdot 0.5H_2O$ , пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $Z=4$ 

$A$	$a, \text{\AA}$ $\alpha, ^\circ$	$b, \text{\AA}$ $\beta, ^\circ$	$c, \text{\AA}$ $\gamma, ^\circ$	$V, \text{\AA}^3$	Ссылка
$NH_4$	7.6207(15) 99.46 (3)	9.2328(18) 105.89 (3)	11.926(2) 91.54 (3)	793.8(3)	[Li, 2003]
Rb	7.679(4) 98.55(5)	9.253(6) 106.80(5)	12.053(9) 91.71(5)	808(2)	[Belokoneva, 2003]
Cs	7.8107(5) 98.98(1)	9.1929(8) 106.32(1)	12.3553(11) 91.10(1)	839(2)	данная работа

Методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве борной кислоты при температуре  $200^\circ\text{C}$  были получены бесцветные прозрачные монокристаллы пластинчатого габитуса нового цезиевого представителя группы пентаборатов щелочных металлов с общей формулой  $A[B_5O_7(OH)_2] \cdot 0.5H_2O$ . Методом рентгеноструктурного анализа изучена его кристаллическая структура и проведен сравнительный кристаллохимический анализ с известными ранее рубидий и аммоний-содержащими представителями семейства.

Экспериментальный набор интенсивностей дифракционных отражений получен на дифрактометре Xcalibur-S-CCD (MoK $\alpha$  излучение,  $\lambda=0.71073$ ). Кристаллическая структура определена и уточнена с учетом двойникования осью 2-ого порядка вдоль оси  $b$  (с относительным весом компонент 0.54:0.46) в анизотропном приближении для всех неводородных атомов до  $R1=5.9\%$  (для 7529 отражений с  $I > 2\sigma(I)$ ) с помощью SHELX [Sheldrick, 2015]. Все вычисления проводились в рамках программного пакета WinGX 32.

Соединения группы  $A[B_5O_7(OH)_2] \cdot 0.5H_2O$  (где  $A = \text{Cs, Rb, } [NH_4]$ ), включая полученное нами, кристаллизуются в триклинной симметрии, пространственная группа  $P\bar{1}$ . В табл. 1 приведены их кристаллографические характеристики.

Основу кристаллических структур обсуждаемого семейства составляют зигзагообразные цепочки из пентаборатных блоков состава  $[B_5O_7(OH)_2]$ , вытянутые вдоль направления  $[010]$  (рис. 1). Висячие вершины  $BO_3$  треугольников цепочек протонированы и гидроксильные группы участвуют в формировании водородных связей с атомами кислорода соседних цепочек, в результате чего образуются слои, параллельные плоскости  $ab$ . Катионы  $Cs^+$  и молекулы  $H_2O$  располагаются в пространстве между этими слоями, формируя дополнительные водородные связи. Установлено закономерное увеличение объемов элементарных ячеек в ряду соединений  $A[B_5O_7(OH)_2] \cdot 0.5H_2O$  при увеличении ионного радиуса щелочного катиона  $NH_4 \rightarrow Rb \rightarrow Cs$  (табл. 1). При этом увеличиваются также параметры  $a$

и  $c$ , в то время как параметр  $b$  для цезиевого аналога имеет наименьшее значение. Различия наблюдаются и в габитусах кристаллов изоструктурных соединений. Кристаллы  $Rb[B_5O_7(OH)_2] \cdot 0.5H_2O$  [Belokoneva, 2003] характеризуются близким к изометричному габитусом, в то время как аммоний-содержащего [Li, 2003] и полученного нами цезиевого аналога имеют пластинчатую форму. Изменение габитусов обсуждаемых соединений, по-видимому, объясняется силой водородных связей между слоевыми фрагментами, образованными пентаборатными цепочками. Исследованное в данной работе  $CsB_5O_7(OH)_2 \cdot 0.5H_2O$  соединение является первым представителем среди пентаборатов цезия с цепочечной кристаллической структурой.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-00908.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Becker P., Held P., Bohaty L. Crystal Growth and Optical Properties of the Polar Hydrated Pentaborates  $Rb[B_5O_6(OH)_4] \cdot H_2O$  and  $NH_4[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$  and Structure Redetermination of the Ammonium Compound // Crystal Research and Technology. – 2000. – Т. 35. – №. 11/12. – С. 1251-1262.
2. Belokoneva E. L., Borisova T. A., Dimitrova O. V. New rubidium pentaborate  $Rb[B_5O_7(OH)_2] \cdot 0.5H_2O$  with a  $5:[4\Delta+1T]$  anionic block and its relation to larderellite  $(NH_4)[B_5O_7(OH)_2] \cdot H_2O$  on the basis of the OD theory // Crystallography Reports. – 2003. – Т. 48. – №. 4. – С. 583-590.
3. Dmitriev V. G., Gurzadyan G. G., Nikogosyan D. N. Properties of nonlinear optical crystals // Handbook of Nonlinear Optical Crystals. – Springer Berlin Heidelberg, 1997. – С. 67-288.
4. Li L. Y. et al. A new hydrated ammonium hydroxyborate,  $(NH_4)_2[B_{10}O_{14}(OH)_4] \cdot H_2O$  // Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. – 2003. – Т. 59. – №. 11. – С. 1115-1116.

5. Merlino S., Sartori F. The crystal structure of larderellite,  $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  //Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1969. – T. 25. – №. 11. – C. 2264-2270.
6. Merlino S., Sartori F. Santite, a new mineral phase from Larderello, Tuscany //Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1970. – T. 27. – №. 2. – C. 159-165.
7. Merlino S., Sartori F. Ammonioborite: new borate polyion and its structure //Science. – 1971. – T. 171. – №. 3969. – C. 377-379.
8. Merlino S. The crystal structure of sborgite,  $\text{NaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  //Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1972. – T. 28. – №. 12. – C. 3559-3567.
9. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL //Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry. – 2015. – T. 71. – №. 1. – C. 3-8.
10. Thomas R., Davidson P., Hahn A. Ramanite-(Cs) and ramanite-(Rb): New cesium and rubidium pentaborate tetrahydrate minerals identified with Raman spectroscopy //American Mineralogist. – 2008. – T. 93. – №. 7. – C. 1034-1042.